

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 41 487 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:  
**C 04 B 35/462**  
C 04 B 35/468  
C 03 C 8/04  
H 01 G 4/12  
H 01 G 4/40

⑲ Aktenzeichen: 198 41 487.0  
⑳ Anmeldetag: 10. 9. 1998  
㉔ Offenlegungstag: 23. 3. 2000

DE 198 41 487 A 1

⑦1 Anmelder:  
Siemens Matsushita Components GmbH & Co. KG,  
81541 München, DE

⑦4 Vertreter:  
Epping, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 82131  
Gauting

⑦2 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

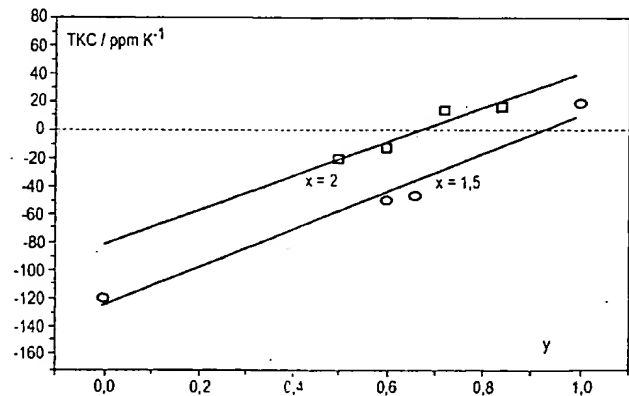
⑤6 Entgegenhaltungen:  
US 54 93 262  
US 54 88 019  
US 54 85 132  
US 54 58 981  
US 53 50 721  
US 53 04 521  
US 52 92 694  
US 52 64 403  
US 24 79 140  
EP 05 34 802 A1  
EP 05 34 801 A1  
J. Appl. Phys. 34(1995)5413-17;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Reduktionsstabile Keramikmassen

⑤7 Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren oder LC-Filter mit Cu-Elektroden, auf der Basis des Stoffsystems  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen  
(A)  $\text{ZnO - B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , oder  
(B)  $\text{K}_2\text{O - Na}_2\text{O - BaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{ZnO - SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ , oder  
(C)  $\text{Li}_2\text{O - BaO - B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  
besitzen die allgemeine Formel  
 $\text{Ba}^{11}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  und einen Zusatz von p  
Gew.-% Glasfritte mit  $1 < x < 2$ ,  $0,5 < y < 1,0$  und  $3 < p < 10$ .



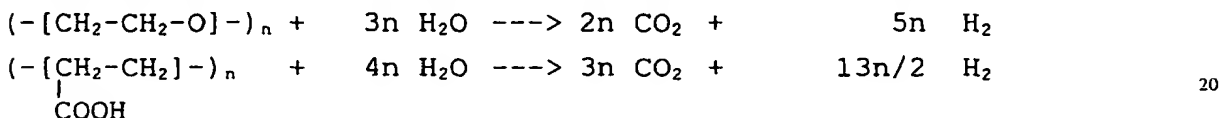
DE 198 41 487 A 1

( $x = 1,5$ ) für  $y = 0,9$  bzw. in der Reihe  $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{0,7}\text{Nd}_{0,3})_{9,33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x = 2$ ) für  $y = 0,7$  erreicht und ein TKvO-Wert  $< 10$  ppm/K in der Reihe  $\text{Ba}_{4,5}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x = 1,5$ ) für  $y = 1$  bzw. in der Reihe  $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{0,7}\text{Nd}_{0,3})_{9,33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x = 2$ ) für  $y = 0,8$  gezielt eingestellt werden kann und dabei zugleich eine Sinterung bei Temperaturen  $< 1030^\circ\text{C}$  und damit für die Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden dadurch zu ermöglichen, daß einem solchen Keramikpulver ein Sinterhilfsmittel, vorzugsweise eine Glasfritte bestimmter Zusammensetzung, zugemischt wird.

Es ist weiterhin von Vorteil, daß auf Grund der Kenntnis der Zusammensetzungsabhängigkeit der TKC- bzw. TKvO-Werte in den genannten Reihen eine durch den Zusatz von Glasfritte bedingte Verschiebung der Temperaturkoeffizienten nach positiven oder negativen Werten durch eine gezielte Änderung der Zusammensetzung kompensiert werden kann.

Der Vorteil des Herstellungsverfahrens besteht darin, daß die Sinterverdichtung unter Stickstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa durchgeführt wird, ohne daß die für COG-Kondensatoren und Mikrowellenkeramiken und damit für LC-Filter typischen Eigenschaften etwa infolge einer partiellen Reduktion verloren gehen.

Die vollständige Entbinderung der Grünkörper gelingt in einem Temperaturbereich unterhalb des Einsetzens der Sinterverdichtung, indem der aus der Petrochemie bekannte Prozeß des Abbaus von Kohlenwasserstoffen oder auch von höher kondensiertem organischen Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur ("Steamcracking") auf den Keramikprozeß übertragen wird. Zum Beispiel läßt sich aus thermodynamischen Daten für den Abbau von Polyethylenglycol oder Polyacrylsäure als Binder gemäß der Reaktion:



eine geringfügige negative freie Enthalpie abschätzen, so daß der Vorgang der Entbinderung der Grünkörper, der zwecks Vermeidung einer Oxidation des Kupfers unter Stickstoff (Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa) vorgenommen werden muß, vollständig ablaufen kann.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

Entsprechend der allgemeinen Formel  $\text{Ba}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  werden die Zusammensetzungen der Keramikmassen in den Reihen  $x = 1,5$  und  $x = 2$  als homogene Mischphasen durch Variation des  $y$ -Wertes entsprechend der in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Abhängigkeit des TKC- und TKvO-Wertes in den Grenzen  $0 < y < 1$  variiert und der Zusammensetzungsparameter  $y$  bei gegebenem Wert  $x = 1,5$  oder  $x = 2$  mit der Zielsetzung festgelegt, daß die Kriterien  $\text{TKC} < \pm 30$  ppm/K für COG-Kondensatoren und  $\text{TKvO} < 10$  ppm/K für LC-Filter erfüllt werden.

In bekannter Weise wird die Keramikmasse nach dem Mischen der Rohstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  durch Kalzinieren bei  $1250^\circ\text{C}$  mit einer Haltezeit von mindestens 6 Stunden hergestellt. Zwecks Gewinnung von Vergleichswerten wird das Umsetzungsprodukt ohne Zusatz von Glasfritte einem Mahlprozeß unterworfen (mittlere Korngröße ca.  $0,6 \mu\text{m}$ ), das erhaltene Pulver anschließend in ein Granulat überführt und letzteres durch Pressen zu scheibenförmigen Proben S oder zu für Resonanzmessungen geeigneten zylinderförmigen Körpern Z verdichtet und diese bei  $1400^\circ\text{C}$  6–10 h gesintert.

In Tabelle 1 sind die durch Sintern bei hoher Temperatur erhaltenen Eigenschaften von COG-Keramikproben  $\text{Ba}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  angegeben und zwar für scheibenförmige Proben S in den Abmessungen  $\varnothing 12\text{--}13$  mm, Dicke  $0,6\text{--}0,7$  mm, die nach dem Aufbringen von Ag-Elektroden mittels Ag-Paste und Einbrennen im Bereich von 1 MHz elektrisch vermessen wurden und zylinderförmige Proben Z, deren dielektrische Eigenschaften nach einer Resonanzmethode im GHz-Bereich elektrodenlos ermittelt wurden. TKC-Wert und TKvO-Wert sind über den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante  $\text{TK}\epsilon$  und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  entsprechend den Gleichungen

$$\text{TKC} = \text{TK}\epsilon + \alpha \text{ und } \text{TKvO} = -\text{TK}\epsilon/2 - \alpha$$

miteinander verknüpft, so daß eine Umrechnung der beiden Größen ineinander möglich ist. Für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{25-100^\circ\text{C}}$  sind an den Proben Werte zwischen 6,6 und 8,1 ppm/K ermittelt worden.

Die Eigenschaftswerte lassen erkennen, daß die Proben 1 und 5 bis 9 die Kriterien für COG-Kondensatoren und die Proben 5, 8 und 9 die für LC-Filter gesetzten Kriterien erfüllen. Die am QvO-Wert erkennbare dielektrische Güte der Keramik fällt bei ansteigendem  $x$ -Wert umso höher aus je größer das Verhältnis von  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  in der Phasenzusammensetzung ist.

Derartige Keramiken gewährleisten auf Grund der Abwesenheit von PbO eine erhöhte Stabilität gegenüber Reduktion bei der Sinterung unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoff.

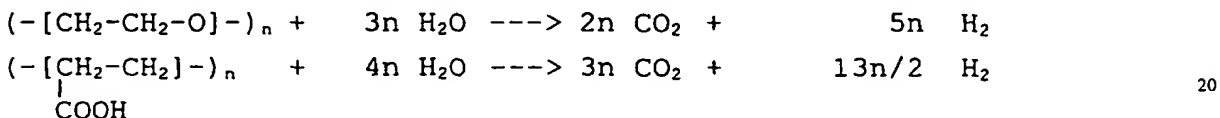
Bei den scheibenförmigen Proben S wurden  $\tan\delta$  und  $\text{TKC}_{+25\text{--}+85^\circ\text{C}}$  (ppm/K) (TKC) jeweils bei 1 MHz gemessen. QvO ist in THz bzw. (GHz) angegeben, während  $\text{TKvO}_{+25\text{--}+85^\circ\text{C}}$  einerseits aus TKC berechnet ( $\text{TKvO}(\text{b})$ ) und andererseits an den Proben gemessen ( $\text{TKvO}(\text{g})$ ) wurde und zwar in ppm/K. Die mit \* bezeichneten Werte wurden im Bereich  $+25\text{--}125^\circ\text{C}$  bestimmt.

( $x = 1,5$ ) für  $y = 0,9$  bzw. in der Reihe  $Ba_4(Sm_{0,7}Nd_{0,3})_{9,33}Ti_{18}O_{54}$  ( $x = 2$ ) für  $y = 0,7$  erreicht und ein TKvO-Wert  $< 10$  ppm/K in der Reihe  $Ba_{4,5}(Sm_yNd_{1-y})_9Ti_{18}O_{54}$  ( $x = 1,5$ ) für  $y = 1$  bzw. in der Reihe  $Ba_4(Sm_{0,7}Nd_{0,3})_{9,33}Ti_{18}O_{54}$  ( $x = 2$ ) für  $y = 0,8$  gezielt eingestellt werden kann und dabei zugleich eine Sinterung bei Temperaturen  $< 1030^\circ\text{C}$  und damit für die Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden dadurch zu ermöglichen, daß einem solchen Keramikpulver ein Sinterhilfsmittel, vorzugsweise eine Glasfritte bestimmter Zusammensetzung, zugemischt wird.

Es ist weiterhin von Vorteil, daß auf Grund der Kenntnis der Zusammensetzungsabhängigkeit der TKC- bzw. TKvO-Werte in den genannten Reihen eine durch den Zusatz von Glasfritte bedingte Verschiebung der Temperaturkoeffizienten nach positiven oder negativen Werten durch eine gezielte Änderung der Zusammensetzung kompensiert werden kann.

Der Vorteil des Herstellungsverfahrens besteht darin, daß die Sinterverdichtung unter Stickstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa durchgeführt wird, ohne daß die für COG-Kondensatoren und Mikrowellenkeramiken und damit für LC-Filter typischen Eigenschaften etwa infolge einer partiellen Reduktion verloren gehen.

Die vollständige Entbinderung der Grünkörper gelingt in einem Temperaturbereich unterhalb des Einsetzens der Sinterverdichtung, indem der aus der Petrochemie bekannte Prozeß des Abbaus von Kohlenwasserstoffen oder auch von höher kondensiertem organischen Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur ("Steamcracking") auf den Keramikprozeß übertragen wird. Zum Beispiel läßt sich aus thermodynamischen Daten für den Abbau von Polyethylenglycol oder Polyacrylsäure als Binder gemäß der Reaktion:



eine geringfügige negative freie Enthalpie abschätzen, so daß der Vorgang der Entbinderung der Grünkörper, der zwecks Vermeidung einer Oxidation des Kupfers unter Stickstoff (Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa) vorgenommen werden muß, vollständig ablaufen kann.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

Entsprechend der allgemeinen Formel  $Ba_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$  werden die Zusammensetzungen der Keramikmassen in den Reihen  $x = 1,5$  und  $x = 2$  als homogene Mischphasen durch Variation des  $y$ -Wertes entsprechend der in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Abhängigkeit des TKC- und TKvO-Wertes in den Grenzen  $0 < y < 1$  variiert und der Zusammensetzungsparameter  $y$  bei gegebenem Wert  $x = 1,5$  oder  $x = 2$  mit der Zielsetzung festgelegt, daß die Kriterien  $\text{TKC} < \pm 30$  ppm/K für COG-Kondensatoren und  $\text{TKvO} < 10$  ppm/K für LC-Filter erfüllt werden.

In bekannter Weise wird die Keramikmasse nach dem Mischen der Rohstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  durch Kalzinieren bei  $1250^\circ\text{C}$  mit einer Haltezeit von mindestens 6 Stunden hergestellt. Zwecks Gewinnung von Vergleichswerten wird das Umsetzungsprodukt ohne Zusatz von Glasfritte einem Mahlprozeß unterworfen (mittlere Korngröße ca.  $0,6 \mu\text{m}$ ), das erhaltene Pulver anschließend in ein Granulat überführt und letzteres durch Pressen zu scheibenförmigen Proben S oder zu für Resonanzmessungen geeigneten zylinderförmigen Körpern Z verdichtet und diese bei  $1400^\circ\text{C}$  6–10 h gesintert.

In Tabelle 1 sind die durch Sintern bei hoher Temperatur erhaltenen Eigenschaften von COG-Keramikproben  $Ba_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$  angegeben und zwar für scheibenförmige Proben S in den Abmessungen  $\varnothing 12\text{--}13$  mm, Dicke  $0,6\text{--}0,7$  mm, die nach dem Aufbringen von Ag-Elektroden mittels Ag-Paste und Einbrennen im Bereich von 1 MHz elektrisch vermessen wurden und zylinderförmige Proben Z, deren dielektrische Eigenschaften nach einer Resonanzmethode im GHz-Bereich elektrodenlos ermittelt wurden. TKC-Wert und TKvO-Wert sind über den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante  $\text{TK}\epsilon$  und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  entsprechend den Gleichungen

$$\text{TKC} = \text{TK}\epsilon + \alpha \text{ und } \text{TKvO} = -\text{TK}\epsilon/2 - \alpha$$

miteinander verknüpft, so daß eine Umrechnung der beiden Größen ineinander möglich ist. Für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{25-100^\circ\text{C}}$  sind an den Proben Werte zwischen 6,6 und 8,1 ppm/K ermittelt worden.

Die Eigenschaftswerte lassen erkennen, daß die Proben 1 und 5 bis 9 die Kriterien für COG-Kondensatoren und die Proben 5, 8 und 9 die für LC-Filter gesetzten Kriterien erfüllen. Die am QvO-Wert erkennbare dielektrische Güte der Keramik fällt bei ansteigendem  $x$ -Wert umso höher aus je größer das Verhältnis von  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  in der Phasenzusammensetzung ist.

Derartige Keramiken gewährleisten auf Grund der Abwesenheit von PbO eine erhöhte Stabilität gegenüber Reduktion bei der Sinterung unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoff.

Bei den scheibenförmigen Proben S wurden  $\tan\delta$  und  $\text{TKC}_{+25-+85^\circ\text{C}}$  (ppm/K) (TKC) jeweils bei 1 MHz gemessen. QvO ist in THz bzw. (GHz) angegeben, während  $\text{TKvO}_{+25-+85^\circ\text{C}}$  einerseits aus TKC berechnet ( $\text{TKvO}(\text{b})$ ) und andererseits an den Proben gemessen ( $\text{TKvO}(\text{g})$ ) wurde und zwar in ppm/K. Die mit \* bezeichneten Werte wurden im Bereich  $+25\text{--}125^\circ\text{C}$  bestimmt.

Stunde zudosiert werden. Zunächst wird auf 400°C aufgeheizt, 2 h gehalten, anschließend auf 680 bis 750°C gebracht, wobei die vollständige Entbinderung eine Reaktionszeit bis zu 6 h beansprucht. Anschließend wird die Wasserdampfzufuhr bis auf etwa 1 g/h zurückgenommen und bei 900 bis 1000°C die Sinterverdichtung durchgeführt.

Die Cu-Außenmetallisierung der COG-Kondensatoren findet, der vorgeschriebenen Einbrennkurve der betreffenden Kupferpaste folgend, in einem gesonderten Prozeßschritt gleichfalls unter Reinststickstoff in Gegenwart von Wasserdampf statt, um eine reduzierende Veränderung der Keramik durch in der Paste enthaltene Binderbestandteile zu vermeiden.

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 sind Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z (zylinderförmig) aufgeführt, die auf der Basis von Keramikmassen der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen 7 (Tabelle 2), 9 (Tabelle 3) und 5 (Tabelle 4) unter Zusatz der Glasfritte (A), (B) oder (C) erhalten wurden, wobei der Gehalt an Glasfritte jeweils in m-% angegeben ist.  $\tan\delta$  wurde bei 1 MHz bestimmt und  $Qv0$  ist in THz bzw. (GHz) angegeben. TKC im Bereich +25/125°C und TKv0 im Bereich +25/55°C (Tabelle 3) bzw. +25/85°C (Tabelle 4) sind in ppm/K angegeben. Weiterhin sind Sintertemperatur T in °C und -zeit t in h angeführt.

Tabelle 2

Probe	T / t	prel/%	$\epsilon$	$\tan\delta$	TKC	Qv0	TKv0
S1/8% (A)	975 / 6	97	58	$<1 \cdot 10^{-3}$	-30		
S2/8% (A)	1000 / 6	99	61	$<1 \cdot 10^{-3}$	-29		

Tabelle 3

Probe	T / t	prel/%	$\epsilon$	$\tan\delta$	TKC	Qv0	TKv0
S3/8% (A)	975 C/6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-51		
S4/8% (A)	1000 / 6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-25		
S5/6% (B)	1030 / 6	96	55	$<1 \cdot 10^{-3}$	-38		
Z1/6% (A)	1000 / 6	99	58			1,0 (5,54GHz)	-3,1
Z2/6% (A)	975 / 6	96	55			0,83 (5,65GHz)	+4,8
Z3/6% (A)	975 / 6	98	54			0,88 (5,94GHz)	-7,1

Stunde zudosiert werden. Zunächst wird auf 400°C aufgeheizt, 2 h gehalten, anschließend auf 680 bis 750°C gebracht, wobei die vollständige Entbinderung eine Reaktionszeit bis zu 6 h beansprucht. Anschließend wird die Wasserdampfzufuhr bis auf etwa 1 g/h zurückgenommen und bei 900 bis 1000°C die Sinterverdichtung durchgeführt.

Die Cu-Außenmetallisierung der COG-Kondensatoren findet, der vorgeschriebenen Einbrennkurve der betreffenden Kupferpaste folgend, in einem gesonderten Prozeßschritt gleichfalls unter Reinststickstoff in Gegenwart von Wasserdampf statt, um eine reduzierende Veränderung der Keramik durch in der Paste enthaltene Binderbestandteile zu vermeiden.

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 sind Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z (zylinderförmig) aufgeführt, die auf der Basis von Keramikmassen der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen 7 (Tabelle 2), 9 (Tabelle 3) und 5 (Tabelle 4) unter Zusatz der Glasfritte (A), (B) oder (C) erhalten wurden, wobei der Gehalt an Glasfritte jeweils in m-% angegeben ist.  $\tan\delta$  wurde bei 1 MHz bestimmt und  $Qv0$  ist in THz bzw. (GHz) angegeben. TKC im Bereich +25/125°C und TKv0 im Bereich +25/55°C (Tabelle 3) bzw. +25/85°C (Tabelle 4) sind in ppm/K angegeben. Weiterhin sind Sintertemperatur T in °C und -zeit t in h angeführt.

Tabelle 2

Probe	T / t	prel/%	$\epsilon$	$\tan\delta$	TKC	$Qv0$	TKv0
S1/8% (A)	975 / 6	97	58	$<1 \cdot 10^{-3}$	-30		
S2/8% (A)	1000 / 6	99	61	$<1 \cdot 10^{-3}$	-29		

Tabelle 3

Probe	T / t	prel/%	$\epsilon$	$\tan\delta$	TKC	$Qv0$	TKv0
S3/8% (A)	975 C/6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-51		
S4/8% (A)	1000 / 6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-25		
S5/6% (B)	1030 / 6	96	55	$<1 \cdot 10^{-3}$	-38		
Z1/6% (A)	1000 / 6	99	58			1,0 (5,54GHz)	-3,1
Z2/6% (A)	975 / 6	96	55			0,83 (5,65GHz)	+4,8
Z3/6% (A)	975 / 6	98	54			0,88 (5,94GHz)	-7,1

1030°C Sintertemperatur und 6 h Sinterzeit ein vergleichsweise hoher TKv0-Wert von 2,4 THz bei 5,2 GHz Meßfrequenz erhalten, der den für LC-Filter geltenden Anforderungen entspricht.

Schmelzen von Glas (C) bei 1100 (Proben S8\*, Z7\*) bzw. noch ungünstiger bei 1200°C (Probe 27\*) führt zu einer Glasstruktur, die eine wesentlich stärkere degradierende Wirkung auf die Keramikverbindung  $5 \text{ Ba}_{0,5} \text{Sm}_y \text{Ti}_{18} \text{O}_{54}$  auslöst. Probe Z7+ wurde dagegen durch Schmelzen von Glas bei 1000°C erhalten.

In Tabelle 5 sind Meßergebnisse aufgeführt, die an Kondensatoren K mit Cu-Innenelektroden der Kapazität von ca. 100 pF (1206) mit 4 Cu-Innenelektroden und ca. 20 pF (0603) mit 7 Cu-Innenelektroden erhalten wurden. Ihnen liegt die Keramikmasse 5 der Tabelle 1 in der Kombination mit 6% Glas (A) zugrunde. Die für COG-Kondensatoren geltenden Kriterien werden hinsichtlich des TKC-Wertes erfüllt. Hervorzuheben sind der hohe Isolationswiderstand  $R_{is}$  und der niedrige  $\tan\delta$ -Wert. Letzterer wurde bei 1 MHz und 100 bzw. 200 MHz ermittelt. Weiterhin zeichnen sich die Kondensatoren mit Cu-Innenelektroden durch einen vergleichsweise niedrigen Ersatzserienwiderstand ESR aus. Dieser wurde mittels einer Meßbrücke (MB) bei 500 MHz sowie durch S-Parameter-Messung (S) bei 1,1 GHz erfaßt.

Der HALT-Test (200°C/200 V) belegt die Betriebssicherheit der Kondensatoren. Ein Ausfall durch Abfall des Isolationswiderstandes unter 70% des Ausgangswertes wurde unter den angegebenen Bedingungen nicht festgestellt. Es ergaben sich für die Bauform 1206 folgende Werte:  $R_{is,50\%} > 0,7 R_{is,Anfang}$  nach 2550 min und  $R_{is,50\%} > 0,5 R_{is,Anfang}$  nach 5300 min.

Die Kapazität C ist in pF, der TKC in ppm/K und der Isolationswiderstand  $R_{is}$  in  $M\Omega$  angegeben.  $\tan\delta$  ist für zwei verschiedene Frequenzen angeführt während der ESR-Wert in  $m\Omega$  angegeben ist.

Tabelle 5

Bauform	C	TKC	$R_{is}$	$\tan\delta$	$\tan\delta$	ESR (MB)	ESR (S)
1206	106±1	+17	9·106	0,5·10 <sup>-3</sup> (1MHz)	(4,2±0,3)· 10 <sup>-3</sup> (100 MHz)	163 ± 18 (500 MHz)	
0603	26 ± 1	+ 10	4 106	0,5 10 <sup>-3</sup> (1MHz)	(2,3±0,2)· 10 <sup>-3</sup> (200 MHz)	123±13 (500 MHz)	80 (1,1 GHz)

## Patentansprüche

1. Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren oder LC-Filter mit Cu-Elektroden, auf der Basis des Stoffsystems  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen

(A)  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , oder

(B)  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  oder

(C)  $\text{Li}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,

gekennzeichnet durch die allgemeine Formel  $\text{Ba}_{11-6-x}(\text{Sm}_y \text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3} \text{Ti}_{18} \text{O}_{54} + p \text{ Gew.-% Glasfritte}$  mit  $1 < x < 2$ ,  $0,5 < y < 1,0$  und  $3 < p < 10$ .

2. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsstabilität der COG-Keramikmasse durch eine einphasige Keramik gebildet wird, die keine Zusätze leicht reduzierbarer Oxidbestandteile wie  $\text{PbO}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthält.

3. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die COG-Keramikmasse durch geeignete Wahl der Zusammensetzungsparameter x und y einer einphasigen Keramik, z. B.  $x = 1$  und  $y = 0,6$  oder  $x = 1,5$  und  $0,5 < y < 1,0$  oder  $x = 2$  und  $0,3 < y < 1,0$  bei einem Wert  $p = 3, 6$  oder  $8$ , auf den Temperaturkoeffizienten der Kapazität  $\text{TKC} < \pm 30 \text{ ppm/K}$  für COG-Kondensatoren oder den Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz  $\text{TKv0} < 10 \text{ ppm/K}$  für Hochfrequenzanwendungen, z. B. LC-Filter, eingestellt ist.

4. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die COG-Keramikmasse einen phasenhomogenen Aufbau aufweist, der durch Verbindung einer definierten Struktur mit entsprechender Phasenbreite einen hohen Wert für das Güte-Frequenzprodukt besitzt und für eine Anwendung im GHz-Bereich, z. B. für LC-Filtern, geeignet ist.

5. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfritten die Zusammensetzungen

$(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$ ,

$(\text{K}_2\text{O})_{4,5}(\text{Na}_2\text{O})_{3,5}(\text{BaO})_{2,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,1}(\text{ZrO}_2)_{2,9}(\text{ZnO})_{4,4}(\text{SiO}_2)_{53,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{26,7}$

oder

$(\text{Li}_2\text{O})_{7,0}(\text{BaO})_{42,0}(\text{B}_2\text{O}_3)_{22,0}(\text{SiO}_2)_{29,0}$

aufweisen.

1030°C Sintertemperatur und 6 h Sinterzeit ein vergleichsweise hoher TKV0-Wert von 2,4 THz bei 5,2 GHz Meßfrequenz erhalten, der den für LC-Filter geltenden Anforderungen entspricht.

Schmelzen von Glas (C) bei 1100 (Proben S8\*, Z7\*) bzw. noch ungünstiger bei 1200°C (Probe 27\*) führt zu einer Glasstruktur, die eine wesentlich stärkere degradierende Wirkung auf die Keramikverbindung  $5 \text{ Ba}_{4,5} \text{ Sm}_9 \text{ Ti}_{18} \text{ O}_{54}$  auslöst. Probe Z7+ wurde dagegen durch Schmelzen von Glas bei 1000°C erhalten.

In Tabelle 5 sind Meßergebnisse aufgeführt, die an Kondensatoren K mit Cu-Innenelektroden der Kapazität von ca. 100 pF (1206) mit 4 Cu-Innenelektroden und ca. 20 pF (0603) mit 7 Cu-Innenelektroden erhalten wurden. Ihnen liegt die Keramikmasse 5 der Tabelle 1 in der Kombination mit 6% Glas (A) zugrunde. Die für COG-Kondensatoren geltenden Kriterien werden hinsichtlich des TKC-Wertes erfüllt. Hervorzuheben sind der hohe Isolationswiderstand  $R_{Is}$  und der niedrige  $\tan\delta$ -Wert. Letzterer wurde bei 1 MHz und 100 bzw. 200 MHz ermittelt. Weiterhin zeichnen sich die Kondensatoren mit Cu-Innenelektroden durch einen vergleichsweise niedrigen Ersatzserienwiderstand ESR aus. Dieser wurde mittels einer Meßbrücke (MB) bei 500 MHz sowie durch S-Parameter-Messung (S) bei 1,1 GHz erfaßt.

Der HALT-Test (200°C/200 V) belegt die Betriebssicherheit der Kondensatoren. Ein Ausfall durch Abfall des Isolationswiderstandes unter 70% des Ausgangswertes wurde unter den angegebenen Bedingungen nicht festgestellt. Es ergaben sich für die Bauform 1206 folgende Werte:  $R_{Is,50\%} > 0,7 R_{Is,Anfang}$  nach 2550 min und  $R_{Is,50\%} > 0,5 R_{Is,Anfang}$  nach 5300 min.

Die Kapazität C ist in pF, der TKC in ppm/K und der Isolationswiderstand  $R_{Is}$  in  $M\Omega$  angegeben.  $\tan\delta$  ist für zwei verschiedene Frequenzen angeführt während der ESR-Wert in  $m\Omega$  angegeben ist.

Tabelle 5

Bauform	C	TKC	$R_{Is}$	$\tan\delta$	$\tan\delta$	ESR (MB)	ESR (S)
1206	$106 \pm 1$	+17	$9 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-3}$ (1MHz)	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ (100 MHz)	$163 \pm 18$ (500 MHz)	
0603	$26 \pm 1$	+10	$4 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-3}$ (1MHz)	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ (200 MHz)	$123 \pm 13$ (500 MHz)	80 (1,1 GHz)

## Patentansprüche

1. Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren oder LC-Filter mit Cu-Elektroden, auf der Basis des Stoffsystems  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen

(A)  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , oder

(B)  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  oder

(C)  $\text{Li}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,

gekennzeichnet durch die allgemeine Formel  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + p \text{ Gew.-% Glasfritte}$  mit  $1 < x < 2$ ,  $0,5 < y < 1,0$  und  $3 < p < 10$ .

2. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsstabilität der COG-Keramikmasse durch eine einphasige Keramik gebildet wird, die keine Zusätze leicht reduzierbarer Oxidbestandteile wie  $\text{PbO}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthält.

3. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die COG-Keramikmasse durch geeignete Wahl der Zusammensetzungsparameter x und y einer einphasigen Keramik, z. B.  $x = 1$  und  $y = 0,6$  oder  $x = 1,5$  und  $0,5 < y < 1,0$  oder  $x = 2$  und  $0,3 < y < 1,0$  bei einem Wert  $p = 3, 6$  oder  $8$ , auf den Temperaturkoeffizienten der Kapazität  $\text{TKC} < \pm 30 \text{ ppm/K}$  für COG-Kondensatoren oder den Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz  $\text{TKV0} < 10 \text{ ppm/K}$  für Hochfrequenzanwendungen, z. B. LC-Filter, eingestellt ist.

4. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die COG-Keramikmasse einen phasenhomogenen Aufbau aufweist, der durch Verbindung einer definierten Struktur mit entsprechender Phasenbreite einen hohen Wert für das Güte-Frequenzprodukt besitzt und für eine Anwendung im GHz-Bereich, z. B. für LC-Filtern, geeignet ist.

5. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfritten die Zusammensetzungen

$(\text{ZnO})_{38,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$ ,

$(\text{K}_2\text{O})_{4,5}(\text{Na}_2\text{O})_{3,5}(\text{BaO})_{2,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,1}(\text{ZrO}_2)_{2,9}(\text{ZnO})_{4,4}(\text{SiO}_2)_{53,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{26,7}$

oder

$(\text{Li}_2\text{O})_{7,0}(\text{BaO})_{42,0}(\text{B}_2\text{O}_3)_{22,0}(\text{SiO}_2)_{29,0}$

aufweisen.



FIG 1

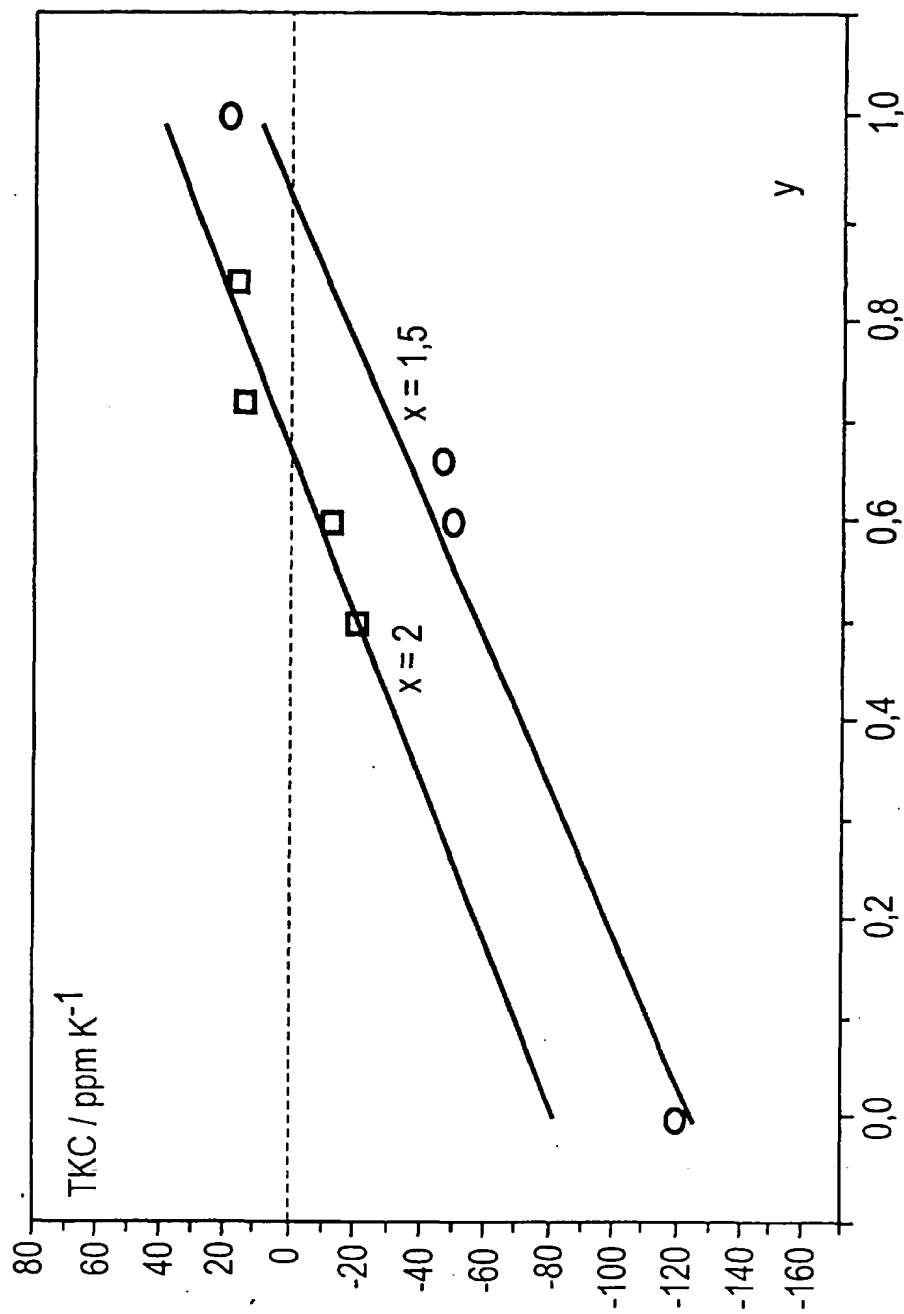


FIG 1

